

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-123858

(43)公開日 平成6年(1994)5月6日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
G 0 2 C 7/00				
C 0 8 F 220/38	MMU	7242-4 J		
	MMV	7242-4 J		
299/02	MRR	7442-4 J		
// C 0 8 F 299/06	MRX	7442-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数1(全 5 頁)

(21)出願番号 特願平4-296603

(22)出願日 平成4年(1992)10月9日

(71)出願人 591131006

株式会社東京計画

東京都豊島区東池袋4丁目3番3号

(72)発明者 本田 智士

東京都豊島区東池袋4丁目3番3号 株式会社東京計画内

(72)発明者 嘉悦 勲

大阪府高槻市八幡町1-24

(74)代理人 弁理士 菊池 武胤

(54)【発明の名称】 ウレタン系高屈折率レンズ

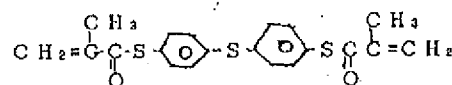
(57)【要約】 (修正有)

【目的】 プラスチック素材であって、高屈折率で軽量で色収差の小さい、即ち、アッペ数の大きい材料より製造されたプラスチック製眼鏡レンズを提供する。

【構成】 下記化1(構造式1)で示されるメタクリルチオエステル30～70重量部、下記化2(構造式2)で示される含硫ウレタンアクリル(メタクリル)エステル10～60重量部、を芳香族ビニル化合物8～30重量部の存在下に、ラジカル重合することによって得られ

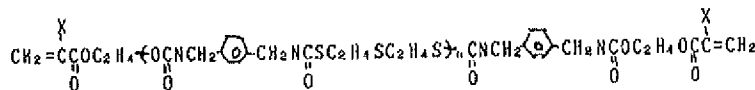
るアッペ数が大きく高い屈折率を有することを特徴とするウレタン系高屈折率眼鏡レンズ。

【化1】



構造式 1

【化2】



構造式 2

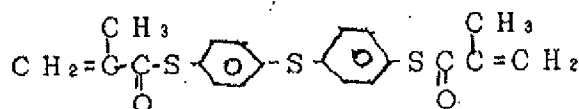
ここで X は、H または CH<sub>3</sub> を示す。  
n は、1～5 の整数を示す。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記化1（構造式1）で示されるメタクリルチオエステル30～70重量部、下記化2（構造式2）で示される含硫ウレタンアクリル（メタクリル）エステル10～60重量部、を芳香族ビニル化合物8～3

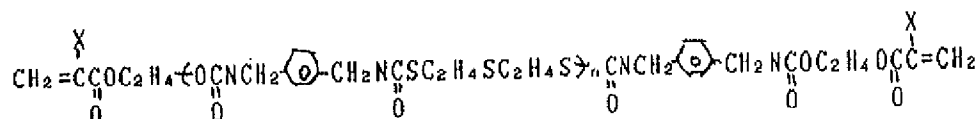
0重量部の存在下に、ラジカル重合することによって得られるアッペ数が大きく高い屈折率を有することを特徴とするウレタン系高屈折率眼鏡レンズ。

【化1】



構造式 1

【化2】



構造式 2

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、眼鏡レンズの製造方法に関するものである。更に詳しく述べると、特定の硫黄化合物と特定の含硫ウレタンアクリル（メタクリル）エステルを主成分とするアッペ数が大きく高い屈折率を有する眼鏡レンズの製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】眼鏡レンズの需要は、ガラスからプラスチックへ急速に変化している。この理由は、プラスチックがガラスにない軽く、強度の大きい安全な特性を有している為である。しかし、一般にプラスチックは、その屈折率がガラスに比べて低く、特に、高度数のプラスチック製眼鏡レンズが厚くなるため、眼鏡レンズのプラスチック素材は高屈折率で有ることが望まれている。プラスチック素材を高屈折率とするためには、一般に、芳香族基を多く含む素材を使用する方法と、塩素や臭素原子を多く含む化合物を使用する方法が知られている。しかし、前者の方法は、色収差の原因となるし、後者は、塩素や臭素原子を多く含む事により重くなり、プラスチック素材の特徴である軽さを達成することが困難になる。この意味からプラスチック素材であって、高屈折率で軽量で色収差の小さい、即ち、アッペ数の大きい材料より製造されたプラスチック製眼鏡レンズが求められている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、以上の現状により、プラスチック素材であって、高屈折率で軽量で色収差の小さい、即ち、アッペ数の大きい材料より製造

ここで X は、H または C H<sub>3</sub> を示す。

n は、1～5 の整数を示す。

されたプラスチック製眼鏡レンズを提供することである。

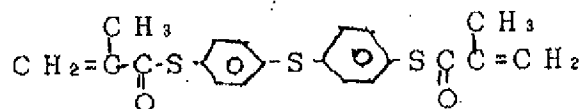
【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、高屈折率と高いアッペ数を同時に達成させるために、芳香族基と硫黄原子を含む特定のジメタクリル化合物と特定の構造の含硫ウレタンアクリル（メタクリル）エステル化合物を、芳香族ビニル化合物の存在下に、ラジカル重合することによって得られる。この様な方法により、プラスチック素材であって、高屈折率で軽量で色収差の小さい、即ち、アッペ数の大きい材料より製造されたプラスチック製眼鏡レンズを提供するに至った。

【0005】以下、本発明を詳述する。本発明の三成分は各々の役割を担っており、どれ一つを欠いても本発明の高屈折率で軽量で色収差の小さい、即ち、アッペ数の大きい材料より製造されたプラスチック製眼鏡レンズを作ることは、不可能である。先ず、下記化3（構造式1）で示される硫黄原子を有するジメタクリルチオエステルは、多くの硫黄原子と芳香族基を含む事により本発明の眼鏡レンズ材料に於いては、高屈折率化になくならない主成分である。しかし、構造式1の化合物のその高い屈折率、及び高いアッペ数の特徴を、更に、本発明においては、脂肪族硫黄化合物を含む化4（構造式2）で示されるウレタンアクリル（メタクリル）エステル化合物を必須の成分として用いる事により、更に硫黄含量を上げ、高いアッペ数を得ようとするものである。

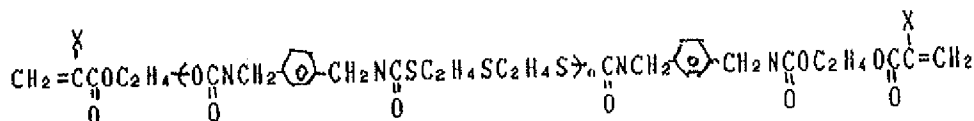
【0006】

【化3】



構造式 1

【化4】



構造式 2

【0007】ここで、構造式2で示されるウレタンアクリル（メタクリル）エステル化合物を必須成分として用いる理由は、できるだけ硫黄含量を上げてアッペ数を向上させるためと、構造式1で示される硫黄原子を有するジメタクリルチオエステルだけの場合に比べ、モノマー粘度を注型重合に適した粘度にコントロールしやすくするためである。構造式2で示されるウレタンアクリル（メタクリル）エステル化合物は、ヒドロキシエチルアクリレート（メタクリレート）、チオジ（メルカプトエチル）、メタキシリレンジイソシアネートを目的とする量論比でウレタン化反応を行うことにより得る事が出来る。即ち、硫黄含量を高くしたい場合には、構造式2のnの値を多くする組成を選ぶことにより達成することができる。しかしこの場合、樹脂の架橋効果は、弱くなる。本発明では、このnの値は重要で、nは、1～5の整数から選ばれる。nが5を超える場合は、硫黄含量を高くでき、高屈折率、アッペ数を向上させるためには有効となるが、樹脂の架橋効果が弱く耐熱性の高い有用な眼鏡材料とならない。このため、本発明では、構造式2で示されるウレタンアクリル（メタクリル）エステル化合物中のnの値は、n=1～5の範囲が好ましく使用される。

【0008】本発明では、構造式2で示されるウレタンアクリル（メタクリル）エステル化合物は、構造式1の化合物、及び後述する芳香族ビニル化合物に目的とする量論比のヒドロキシエチルアクリレート（メタクリレート）、チオジ（メルカプトエチル）、メタキシリレンジイソシアネートを混合し、これに通常の錫系化合物等のウレタン化触媒を混合し、加温下もしくは、室温下にウレタン化反応を行わせ、構造式2で示されるウレタンアクリル（メタクリル）エステルを合成させることができる。

【0009】更に本発明では、第三成分として、芳香族ビニル化合物が使用される。芳香族ビニル化合物を用いる理由は、本発明のレンズを軽量化させるためと、構造式1、構造式2、の混合物に粘度の低い液体である芳香

ここでXは、HまたはCH<sub>3</sub>を示す。

nは、1～5の整数を示す。

族ビニル化合物を加えることにより、レンズモノマーの粘度を比較的任意に調節することが出来るためである。本発明で用いられる芳香族ビニル化合物の具体例として、スチレン、αメチルスチレン、ジビニルベンゼン、クロルスチレン、4-メトキシスチレン、トリビニルベンゼン、プロモスチレン、クロルメチルスチレンなどが代表的なものとして挙げることが出来るが、これらは、一例であり、本発明は、これらにのみ限定されない。

【0010】この様に、各々の役割を有する特定の三種類の化合物が本発明では、必須の成分として、使用されるが、その割合は、自ずから制限を有する。即ち、構造式1で示されるメタクリルチオエステル30～70重量部、構造式2で示されるウレタンアクリル（メタクリル）エステル10～60重量部、及び芳香族ビニル化合物8～30重量部の組成が本発明では、用いられる。構造式1で示されるメタクリルチオエステルが30重量部に満たないと、目的とする高屈折率のレンズとすることが出来ない。70重量部を超えて用いられると、構造式2で示される特定の硫黄化合物、チオジ（メルカプトエチル）の含量が相対的に小さいものとなり、アッペ数が大きくならない。次に、構造式2で示されるウレタンアクリル（メタクリル）エステル化合物が10重量部に満たないと、目的とする高いアッペ数のレンズとすることが出来ないし、また架橋効果が弱く耐熱性の低いレンズしか得られなくなる。又、60重量部を超えて用いられると高屈折率のレンズとすることが出来ない。芳香族ビニル化合物は、8重量部に満たないと、モノマー粘度が大きくなりやすく、注型重合に適した粘度にコントロール出来なくなる。又、逆に、30重量部を超えて用いられるとモノマー粘度が小さくなり、これも注型重合に適した粘度にコントロール出来なくなる。また、屈折率の低い、小さいアッペ数のレンズになってしまう。この意味から、本発明では、構造式1で示されるメタクリルチオエステル30～70重量部、構造式2で示されるウレタンアクリル（メタクリル）エステル化合物10

～60重量部、及び芳香族ビニル化合物8～30重量部の組成が好ましい範囲として用いられる。

【0011】次に、本発明では、以上の三種類の化合物が特定の組成範囲で混合され、モノマー粘度を適度な注型重合に適した粘度にすることが出来る。本発明では、このモノマーがはじめてレンズ用モノマーとなる。これに、紫外線吸収剤や、その他の添加剤が加えられた後、ラジカル重合開始剤が加えられる。本発明では、ラジカル重合開始剤の限定は特になく、任意の通常ラジカル重合に使用される開始剤を用いることが出来る。開始剤量は、通常、モノマー100重量部当り、0.3～5.0重量部が好ましい量として用いられる。次に、適量のラ

下記化5（構造式1）で示されるジメタクリルチオエステル 40重量部、  
2-ヒドロキシエチルメタクリレート 7.06重量部  
メタキシリレンジイソシアネート 20.4重量部、  
チオジ（メルカプトエチル） 12.54重量部、  
スチレン 10重量部、  
ジビニルベンゼン（80%純度） 10重量部

を良く混合し、これにラウリン酸ジ-n-ブチル錫0.02重量部を加え、60℃で3時間ウレタン化反応を行った。この時のモノマー粘度は、25℃で80cpであった。（理論的には、構造式2で示されるnの値は、平均で3を示す。）これに、ベンゾイルパーオキシサイド1.1重量部を加え、更に良く混合した。この組成のモノマーをガasketで支えられたガラス製の曲率の異なる二枚のモールド中に注入し、これに、温度を加えてラジカル重合を行った。加えた温度は、  
60℃ 24時間  
80℃ 5時間  
90℃ 5時間 である。

ジカル重合開始剤の入ったモノマーが通常ガラス製のモールドに注入され昇温することにより、重合を開始し、レンズとすることが出来る。この過程は、特別なものでなく、通常のプラスチックレンズの作製方法と何等代わるものではない。重合温度は、室温から150度程度の範囲が多用される。この様にして、目的とするジオプターの眼鏡レンズを作製することができるが、本発明のレンズの屈折率は、1.60以上、好ましくは、1.62以上である事がより望ましい。又、アッペ数は、25以上、好ましくは、27以上である事がより望ましい。以下、本発明を、実施例で説明する。

#### 【0012】実施例（1）

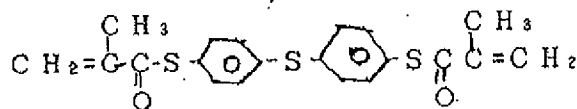
この様にして、中心厚み1.5mmで-3.00ジオプターの凹レンズを得た。このレンズは、無色透明であり、可視光線透過率は、90%であった。このレンズの特性を次に示す。

屈折率 1.626  
アッペ数 32  
密度 1.27 g/cm<sup>3</sup>

又、このレンズは、130℃、1時間のシリコン系ハードコート処理にも何等変形せず耐熱性に優れていることが示された。

#### 【0013】

#### 【化5】



#### 構造式 1

#### 【0014】実施例（2）

実施例（1）で用いた構造式1で示されるジメタクリルチオエステル 50重量部、  
2-ヒドロキシエチルメタクリレート 11.52重量部  
メタキシリレンジイソシアネート 16.66重量部、  
チオジ（メルカプトエチル） 6.82重量部、  
ジビニルベンゼン（80%純度） 10重量部、  
αメチルスチレン 5重量部、

を良く混合し、これにラウリン酸ジ-n-ブチル錫0.02重量部を加え、60℃で3時間ウレタン化反応を行った。この時のモノマー粘度は、25℃で67cpであった。（理論的には、構造式2で示されるnの値は、平均で1を示す。）このモノマー溶液に、ベンゾイルパーオキシサイド1.1重量部を加え、更に良く混合した。

実施例（1）に準じた重合方法で、+1.25ジオプターの凸レンズを得た。このレンズは、無色透明であり、可視光線透過率は、91%であった。このレンズの特性を次に示す。

屈折率 1.632  
アッペ数 28

密度 1.24 g/cm<sup>3</sup>

又、このレンズは、130℃、1時間のシリコン系ハードコート処理にも何等変形せず耐熱性に優れていることが示された。

【0014】

【発明の効果】本発明は、以上の方法により、特定の三種類の特定の範囲の組成を採用することにより、プラスチック素材であって、高屈折率で軽量で色収差の小さい、即ち、アッペ数の大きい材料より製造されたプラスチック製眼鏡レンズを提供することを可能にした。

(11)Publication number : 06-123858

(43)Date of publication of application : 06.05.1994

(51)Int.CI. G02C 7/00

C08F220/38

C08F220/38

C08F299/02

C08F299/06

(21)Application number : 04-296603

(71)Applicant : TOKYO KEIKAKU K.K.

(22)Date of filing : 09.10.1992

(72)Inventor : HONDA TOMOJI

KAETSU ISAO

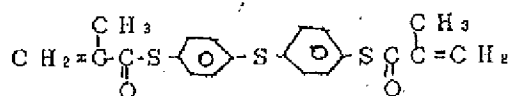
(54) URETHANE-CONTAINING HIGH REFRACTIVE INDEX LENS

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a plastic ophthalmic lens produced from a lightweight plastic material having a high refractive index and small chromatic aberration, that is, a large Abbe's number.

#### Claim 1

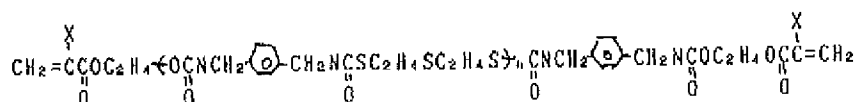
The urethane-containing high refractive index ophthalmic lens having a large Abbe's number which is obtained by radical-polymerizing 30-70 weight parts of methacrylic thio-ester represented by formula I



構造式 1

formula I

and 10-60 weight parts of sulfur-containing urethane acrylate (methacrylate) represented by formula II



構造式 2

ここで X は、H または CH<sub>3</sub> を示す。  
n は、1 ~ 5 の整数を示す。

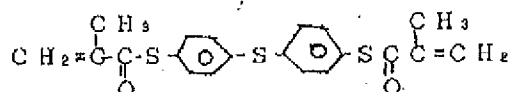
formula II

(wherein, "X" represents H or CH<sub>3</sub>, and "n" is an integer of 1-5.)  
in the presence of 8-30 weight parts of aromatic vinyl compound.

SPECIFICATION (paragraph 0006, 0007, 0011, 0012, 0013 and 0014  
of Patent Kokai Publication Hei 6(1994)-123858)

[0006]

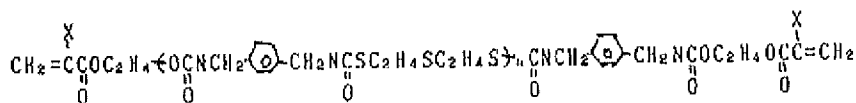
The urethane-containing high refractive index ophthalmic lens  
having a large Abbe's number and higher sulfur content is  
obtained by using methacrylic thio-ester represented by formula  
I



構造式 1

formula I

and sulfur-containing urethane acrylate (methacrylate)  
represented by formula II



構造式 2

ここで X は、H または CH<sub>3</sub> を示す。  
n は、1 ~ 5 の整数を示す。

formula II

(wherein, "X" represents H or CH<sub>3</sub>, and "n" is an integer of 1-5.)

Methacrylic thio-ester represented by formula I has a

characterization of high refractive index and a large Abbe's number. On the other hand, sulfur-containing urethane acrylate (methacrylate) represented by formula II has a characterization of higher sulfur content.

[0007]

In the preparation of ophthalmic lens, the use of sulfur-containing urethane acrylate (methacrylate) represented by formula II provides a ophthalmic lens having higher sulfur content and a large Abbe's number.

In addition, the use of sulfur-containing urethane acrylate (methacrylate) also provides better monomer viscosity-control suitable for casting polymerization compared with the case of only methacrylic thio-ester represented by formula I.

Sulfur-containing urethane acrylate (methacrylate) represented by formula II can be obtained by causing urethane reaction of hydroxyethyl acrylate (methacrylate), thio di(mercapto ethyl), and meta-xylylene diisocyanate in desired stoichiometry.

Using sulfur-containing urethane acrylate (methacrylate) represented by formula II wherein  $n$  is large figure may provide the ophthalmic lens having higher sulfur content. However, effectiveness of bridge formation of the polymer becomes weak in this case. In the present invention, the number of  $n$  is important and  $n$  is chosen from the integer of 1-5.

When the number of  $n$  is greater than 5, the ophthalmic lens having high refractive index, higher sulfur content and a large Abbe's number may be obtained, however, the bridge formation effectiveness of resin becomes weak and heat resistance of the ophthalmic lens deteriorated.

The number of  $n$  in the urethane acrylic (methacrylic) ester compound represented by formula II is preferably the range of



1-5 in the present invention.

[0008]

The urethane acrylate (methacrylate) compound represented by formula II can be synthesized by mixing the compound represented by formula I, an aromatic vinyl compound and one or more compounds selected from the group of consisting hydroxyethyl acrylate (methacrylate), thio-di(mercaptoethyl) and methoxylylene diisocyanate, then adding an urethane catalyst of a lead compound to accelerate an urethane reaction on heating or at room temperature, then obtaining the urethane acrylate (methacrylate) compound represented by formula II.

[0009]

In the present invention, an aromatic vinyl compound is used as third component. The use of the aromatic vinyl compound make possible to produce a lightweight lens and to control a viscosity of a monomer for producing a lens easily. The reason being that the aromatic vinyl compound has a low viscosity. An example of the aromatic vinyl compound includes styrene,  $\alpha$ -methyl styrene, divinylbenzene, chlorostyrene, 4-methoxystyrene, trivinylstyrene, bromostyrene and chloromethylstyrene, but are not limited to.

[0011]

In the present invention, three kinds of compounds (methacrylic thio-ester, sulfur-containing urethane acrylate (methacrylate) and an aromatic vinyl compound) may be mixed in the specific presentation range, and monomer-viscosity suitable for casting polymerization can be controlled.

In the present invention, the resulting monomer is a monomer for lenses. After an ultraviolet ray absorbent or other additive is added to the monomer, a radical polymerization initiator is added.

Using radical polymerization initiator is any kind of one and

without limitation, and an initiator used for the usual radical polymerization may be used.

The amount of the polymerization initiators is preferably used within the range of 0.3 to 5.0 weight parts per 100 weight parts of the monomer.

The monomer containing optimum dose of the radical polymerization initiator is poured into glass-mold and is heated, then the monomer starts to polymerize to obtain a lens.

This process is not special and is as same as the production approach for producing the usual plastic lens.

Preferable polymerization temperature is the range from room temperature to about 150°C. Thus, the desired diopter spectacle lens may be obtained.

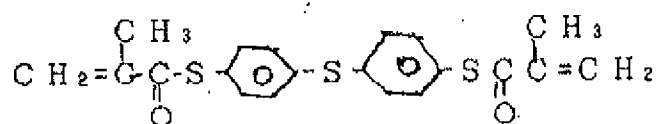
A refractive index of the lens is preferably equal to 1.60 or more, more preferably equal to 1.62 or more.

An Abbe's number of the lens is preferably equal to 25 or more, more preferably equal to 27 or more.

The present invention will be further explained in detail in accordance with the following examples.

[0012] Example 1

	weight parts
dimethacrylic thioester represented by the following formula I	40
2-hydroxyethyl methacrylate	7.06
meta- xylylene diisocyanate	20.4
thio di(mercapto ethyl)	12.54
styrene	10
divinylbenzene (80% purity)	10



構造式 1

formula I

These components were mixed well and 0.02 weight parts of tin di-n-buthyl laurate was added, then the resulting mixture was heated at 60°C for 3 hours to cause urethane reaction.

The monomer viscosity at the time was 80cp at 25°C. (The Theoretical value of n in formula II is 3 on an average.)

To the mixture, 1.1 weight parts of benzoyl peroxide was added, and well-mixed.

The resulting monomer was poured into the gasket-supported mold containing two glass sheets having different curvature, and heated to react a radical polymerization. The heated temperature is: 60°C, 24 hours; 80°C, 5 hours; 90°C, 5 hours.

The concave lens having 3.00 diopter and main thickness of 1.5mm was obtained. The lens was transparent and colorless and its visible-ray permeability was 90%. The property of the lens is following;

Refractive index 1.626

Abbe's numbers 32

consistencies 1.27 g/cm<sup>3</sup>

This lens had greater heat-resistance so as to resist silicon hard-coat at 130°C for a hour without deformation.

[0013] Example 2

	weight parts
dimethacrylic thioester shown by the following formula 1	50

2-hydroxyethyl methacrylate	11.52
meta- xylylene diisocyanate	16.66
thio di(mercapto ethyl)	6.82
divinylbenzene (80% purity)	10
$\alpha$ -methyl styrene	5

These components were mixed well and 0.02 weight parts of tin di-n-buthyl laurate was added, then the resulting mixture was heated at 60°C for 3 hours to cause urethane reaction.

The monomer viscosity at the time was 67cp at 25°C.

(The Theoretical value of n in formula II is 1 on an average.)  
To the mixture, 1.1 weight parts of benzoyl peroxide was added, and well-mixed.

The resulting monomer was treated in a manner similar to example 1.

The concave lens having 1.25 diopter was obtained.

The lens was transparent and colorless and its visible-ray permeability was 91%.

The property of the lens is following;

Refractive index 1.632

Abbe's numbers 28

consistencies 1.24 g/cm<sup>3</sup>

This lens had greater heat-resistance so as to resist silicon hard-coat at 130°C for a hour without deformation.

[0014]

Effect of the Invention

The lens of the present invention is made from three compounds (methacrylic thio-ester, sulfur-containing urethane acrylate (methacrylate) and aromatic vinyl compound). The lens of the present invention is ophthalmic lens and has high refractive index, light weight and small chromatic aberration, that is having a large Abbe's number.

This urethane-containing high refractive index ophthalmic lens having a large Abbe's number is obtained by radical-polymerizing 30-70 wt.% methacrylic thio-ester represented by formula I and 10-60 wt.% sulfur-containing urethane acrylate (methacrylate) represented by formula II in the presence of 8-30 wt.% aromatic vinyl compound. In the formula II, "X" is H or CH<sub>3</sub>, and "n" is an integer of 1-5.

PROPOSED AMENDMENT OF CLAIMS

1. A polymerizable organic composition comprising:

a first monomer having at least two (meth) acryloyl groups and comprising one or more backbone linkages selected from the group consisting of thiourethane linkages and dithiourethane linkages, wherein a precursor of said first monomer is prepared from the reaction of polythiol monomer and polycyanate monomer having at least two functional group selected from at least one of the group consisting of isocyanate and isothiocyanate,

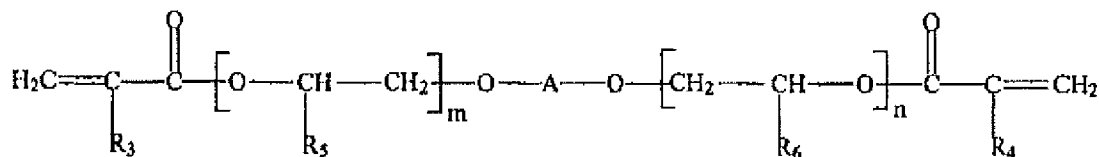
wherein the molar equivalent ratio of (NCO + NCS)/ (SH) is from 0.25 : 1 to 4 : 1,

(a) a second radically polymerizable monomer that is different than said first monomer and having at least two ethylenically unsaturated radically polymerizable groups selected from vinyl, allyl and (meth) acryloyl ;

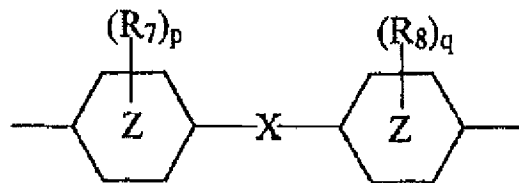
(b) a third radically polymerizable monomer having at least one ethylenically unsaturated radically polymerizable group, which is different than said first monomer and said second monomer, and which is (i) a monoethylenically unsaturated monomer; and

(c) a polythiol monomer having at least two thiol groups; wherein said second monomer has (meth) acryloyl groups and is selected from one or more of the group consisting of :

(i) a monomer represented by the following general formula :



wherein m and n are each zero or a positive number, the sum of m and n being from 5 to 20, R<sub>3</sub> and R<sub>4</sub> are each methyl, R<sub>5</sub> and R<sub>6</sub> are each hydrogen, and A is a divalent linking group selected from the group consisting of straight or branched chain alkylene, cyclic alkylene, phenylene, C<sub>1</sub>-C<sub>9</sub> alkyl substituted phenylene, and a group represented by the following general formula :



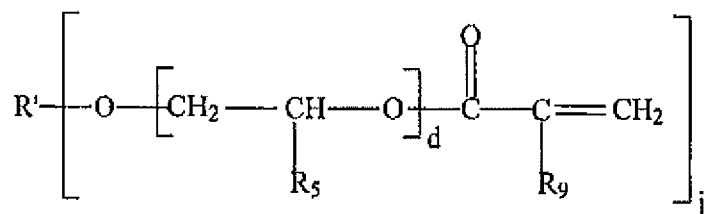
wherein, R<sub>7</sub> and R<sub>8</sub> are each C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alkyl, chlorine or bromine,



p and q are each 0, X is -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-, and represents a divalent benzene group;

(ii) a bis [(meth) acryloyl-terminated]poly(ethylene glycol) monomer, that is different than monomer (i), having a number average molecular weight from 200 to 2, 000 grams/ mole ; and

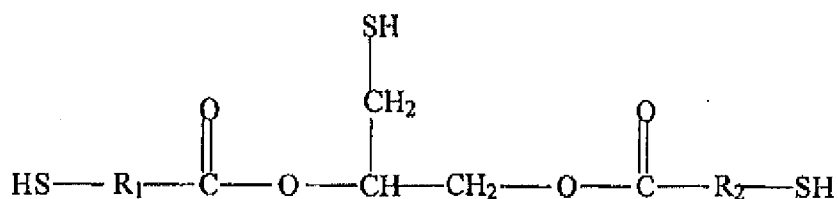
(iii) a poly (meth) acryloyl terminated monomer represented by the following general formula :



wherein R' is a radical of a pentaerythritol, R<sub>9</sub> is hydrogen, R<sub>5</sub> is hydrogen or C<sub>1</sub> to C<sub>2</sub> alkyl, d is 0, and j is 3.

2. The polymerizable composition of claim 1 wherein said polythiol monomer is one or more selected from the group consisting of 2,5-dimercaptomethyl-1,4-dithiane, 2,2'-thiodiethanethiol, pentaerythritol tetrakis(3-mercaptopropionate), pentaerythritol tetrakis(2-mercptoacetate), trimethylolpropane tris(3-mercaptopropionate), trimethylolpropane tris(2-mercptoacetate), 4-mercaptomethyl-3,6-dithia-1,8-octanedithiol, 4-tert-butyl-1,2-benzenedithiol, 4,4'-thiodibenzenethiol, benzenedithiol, ethylene glycol di(2-mercptoacetate), ethylene glycol di(3-mercaptopropionate), poly(ethylene glycol)

di(2-mercaptoacetate), poly(ethylene glycol)  
 di(3-mercaptopropionate), a polythiol represented by the  
 following general formula:



in which R<sub>1</sub> and R<sub>2</sub> are each independently selected from the group consisting of straight or branched chain alkylene, cyclic alkylene, phenylene and C<sub>1</sub>-C<sub>9</sub> alkyl substituted phenylene, and oligomers of said polythiols.

3. A polymerizate formed by polymerizing a polymerizable organic composition, wherein the polymerizable organic composition comprises:

a first monomer having at least two (meth) acryloyl groups and comprising one or more backbone linkages selected from the group consisting of thiourethane linkages and dithiourethane linkages, wherein the molar equivalent ratio of (NCO + NCS) / (SH) is from 0.25 : 1 to 4 : 1;

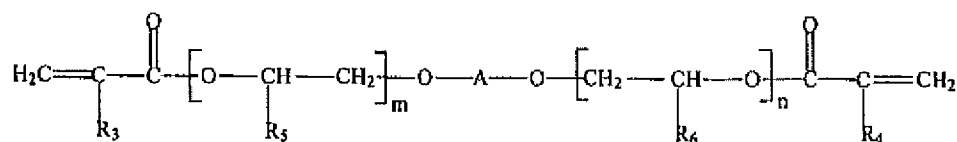
(a) a second radically polymerizable monomer that is different than said first monomer and having at least two ethylenically unsaturated radically polymerizable groups selected from vinyl, allyl and (meth) acryloyl ;

(b) a third radically polymerizable monomer having at least one ethylenically unsaturated radically polymerizable group, which is different than said first monomer and said second monomer, and which is (i) a monoethylenically unsaturated monomer; and

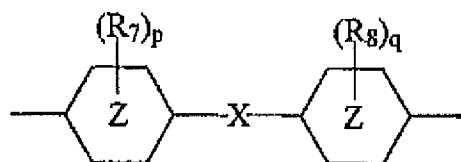
(c) a polythiol monomer having at least two thiol groups, wherein said second monomer has (meth) acryloyl groups and is selected from one or more of the group consisting of :

(i) a monomer represented by the following general formula:





wherein m and n are each zero or a positive number, the sum of m and n being from 5 to 20, R<sub>3</sub> and R<sub>4</sub> are each methyl, R<sub>5</sub> and R<sub>6</sub> are each hydrogen, and A is a divalent linking group selected from the group consisting of straight or branched chain alkylene, cyclic alkylene, phenylene, C<sub>1</sub>-C<sub>9</sub> alkyl substituted phenylene, and a group represented by the following general formula:



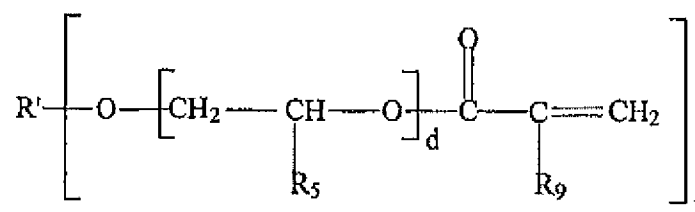
wherein R<sub>7</sub> and R<sub>8</sub> are each C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alkyl, chlorine or bromine,



p and q are each 0, X is -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-, and represents a divalent benzene group;

(ii) a bis[(meth) acryloyl-terminated]poly(ethylene glycol) monomer, that is different than monomer (i), having a number average molecular weight from 200 to 2,000 grams/mole; and

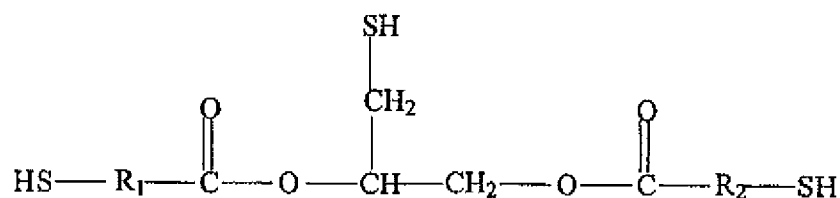
(iii) a poly(meth)acryloyl terminated monomer represented by the following general formula:



wherein R' is a radical of pentaerythritol, R<sub>9</sub> is hydrogen, R<sub>5</sub> is hydrogen or C<sub>1</sub> to C<sub>2</sub> alkyl, d is 0, and j is 3.

4. The polymerizate of claim 3 wherein said polythiol monomer is one or more selected from the group consisting of 2,5-dimercaptomethyl-1,4-dithiane, 2,2'-thiodiethanethiol,

pentaerythritol tetrakis(3-mercaptopropionate),  
 pentaerythritol tetrakis(2-mercaptoacetate),  
 trimethylolpropane tris(3-mercaptopropionate),  
 trimethylolpropane tris(2-mercaptoacetate),  
 4-mercaptomethyl-3,6-dithia-1,8-octanedithiol,  
 4-tert-butyl-1,2-benzenedithiol, 4,4'-thiodibenzenethiol,  
 benzenedithiol, ethylene glycol di(2-mercaptoacetate), ethylene  
 glycol di(3-mercaptopropionate), poly(ethylene glycol)  
 di(2-mercaptoacetate), poly(ethylene glycol)  
 di(3-mercaptopropionate), a polythiol represented by the  
 following general formula:



in which R<sub>1</sub> and R<sub>2</sub> are each independently selected from the group consisting of straight or branched chain alkylene, cyclic alkylene, phenylene and C<sub>1</sub>-C<sub>9</sub> alkyl substituted phenylene, and oligomers of said polythiols.

5. The polymerizate of claim 3 wherein polymerization of the polymerizable organic composition is accomplished by adding to photopolymerization initiators, and

the photopolymerization initiators are selected from the group consisting of benzoin, benzoin methyl ether, benzoin isobutyl ether, benzophenone, acetophenone, 4,4'-dichlorobenzophenone, diethoxyacetophenone, 2-hydroxy-2-methyl-1-phenylpropan-1-one, 1-hydroxycyclohexyl phenyl ketone, 2-isopropylthioxanthone and 2,4,6-trimethylbenzoyldiphenylphosphine oxide.